

Partiell hydrierte
tri- und tetracyclische Verbindungen

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

HERMANN ZIENER
aus Nürnberg

Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

1956



Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1956

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Privat-Dozent Dr. E. Buchta

Sonderdruck aus: Liebigs Annalen der Chemie
Band 601, Jahrgang 1956

Versuche zur Synthese von Steroiden XII *

PARTIELL HYDRIERTE TRI- UND TETRACYCLISCHE
VERBINDUNGEN **

von EMIL BUCHTA und HERMANN ZIENER ***

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Eingegangen am 21. August 1956

Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester und Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester werden mit Phenyl-magnesiumbromid zu γ -Lactonen umgesetzt, aus denen nach Clemmensen-Martin-Reduktion und Cyclisierung mit wasserfreier Flußsäure 1-Keto-tetrahydro-3,4-cyclopenteno-naphthalin bzw. *cis*- und *trans*-9-Keto-octahydro-phenanthren entstehen. Mit β -Naphthyl-magnesiumbromid als Grignard-Komponente kommt man in die Reihe des Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthrens und der Octahydro-chrysene; wird dabei an Stelle von Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester der 1-Methyl-cyclopentanon-(3)-essigsäure-(2)-äthylester verwendet, so gelangt man über analoge Zwischenstufen zum Diels'schen Kohlenwasserstoff.

Mit der Totalsynthese physiologisch wichtiger Substanzen, die sich vom Steran-Ringsystem ableiten, haben sich zahlreiche Forscher beschäftigt. Die Arbeitskreise um W. E. BACHMANN¹⁾ und um W. S. JOHNSON²⁾ in USA bzw. um K. MIESCHER³⁾ in der Schweiz erhalten dieses tetracyclische System, indem sie an bestimmte Phenanthren-Derivate den Ring D anfügen. R. B. WOODWARD und Mitarbb.⁴⁾ gehen bei ihrer Synthese von der Ringkombination C/D aus, wobei der Ring D zunächst als Sechsring mit einer Doppelbindung vorliegt; nach Angliederung des Ringes B und des Ringes A wird der ungesättigte Ring D schließlich in den Fünfring umgewandelt. R. ROBINSON und Mitarbb.⁵⁾ wählen die Ringanordnung B/C und bauen den Ring A und dann den Ring D an.

*) XI. Mitteilung: E. BUCHTA und G. WOLFRUM, Liebigs Ann. Chem. **598**, 25 (1956).

**) Vorgetragen von E. BUCHTA am 18. Mai 1956 auf der Chemiedozenten-Tagung in Jena.

***) Dissertation H. ZIENER, Universität Erlangen 1956.

1) W. E. BACHMANN, W. COLE und A. L. WILDS, J. Amer. chem. Soc. **61**, 974 (1939); **62**, 824 (1940).

2) W. S. JOHNSON, J. W. PETERSEN und C. D. GUTSCHE, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2274 (1945); **69**, 2942 (1947). W. S. JOHNSON und V. L. STROMBERG, ebenda **72**, 505 (1950).

3) G. ANNER und K. MIESCHER, Experientia **4**, 25 (1948); Helv. chim. Acta **31**, 2173 (1948).

4) R. B. WOODWARD, F. SONDHEIMER, D. TAUB, K. HEUSLER und W. M. McLAMORE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2403 (1951); **74**, 4223 (1952).

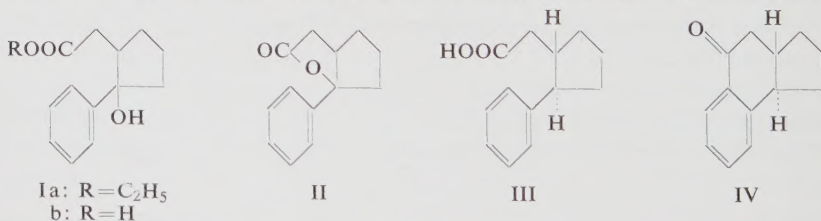
5) H. M. E. CARDWELL, J. W. CORNFORTH, S. R. DUFF, H. HOLTERMANN und R. ROBINSON, Chem. and Ind. **1951**, 389; J. chem. Soc. [London] **1953**, 361.

Für unsere Versuche zur Synthese von Steroiden halten wir u. a. Verbindungen, bei denen die Kombination A/B/D vorliegt, für geeignet. Die in den vergangenen Jahren publizierten Arbeiten ⁶⁾ hatten als Ziel den Aufbau solcher tricyclischer Substanzen.

Der Übergang in die Reihe partiell hydrierter 1,2-Cyclopenteno-phenanthrene sollte möglich sein, wenn der Fünfring einen *o*-ständigen Carboxymethyl-Rest trägt. Bei den im Abschnitt B der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchen wird die Verknüpfung der Ringe A/B mit dem Ring D durch eine Grignard-Umsetzung herbeigeführt. Als Komponenten benutzten wir β -Naphthyl-magnesiumbromid und Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester für die Gewinnung von Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren, β -Naphthyl-magnesiumbromid und Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester für die Darstellung von Octahydro-chrysenen. Mit Phenyl-magnesiumbromid wurden über analoge Zwischenstufen tricyclische Verbindungen erhalten (Abschnitt A). In den γ -Ketoestern stehen bei der Grignard-Synthese Keto- und Carbäthoxy-Gruppe in Konkurrenz. Durch Verwendung genau molarer Mengen an Grignard-Reagenz und Zutropfenlassen zum Ketoester bei tiefer Temperatur konnten wir erreichen, daß sich nur die Ketogruppe an der Reaktion beteiligt.

A. TRANS-1-KETO-1,2,3,4-TETRAHYDRO-3,4-CYCLOPENTENO-NAPHTHALIN SOWIE CIS- UND TRANS-9-KETO-1,2,3,4,9,10,11,12-OCTAHYDRO-PHENANTHREN

Das aus der Umsetzung von Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester mit C_6H_5MgBr erhaltene Produkt ist ein Gemisch aus dem Hydroxyester Ia und 2-Phenyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (II), das durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden konnte. Die alkalische Verseifung ergab die γ -Hydroxysäure Ib, welche als Halbhydrat isoliert wurde. Sie wird unter Wasserabspaltung in das Lacton II

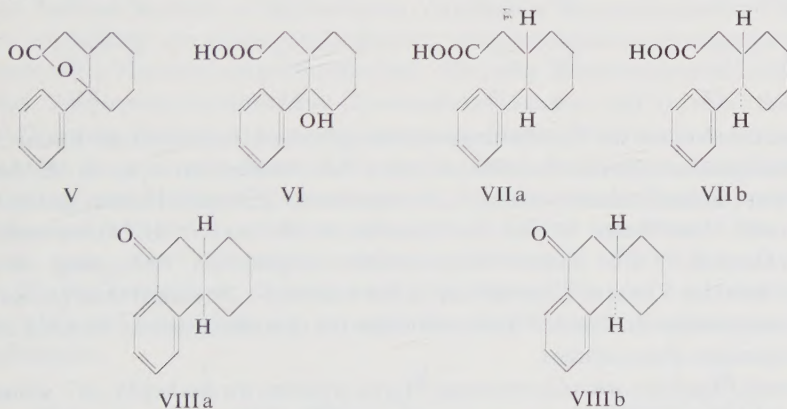


übergeführt. Durch Reduktion nach Clemmensen-Martin entsteht aus II die flüssige 2-Phenyl-cyclopentan-essigsäure-(1) (III), welche vorwiegend in der *trans*-Form vor-

⁶⁾ E. BUCHTA und S. DAUNER, Chem. Ber. **81**, 247 (1948); E. BUCHTA, H. GALSTER und F. LUTHER, ebenda **82**, 126 (1949); E. BUCHTA, M. KLISCH, S. MAIER und H. BAYER, Liebigs Ann. Chem. **576**, 7 (1952); Dissertation E. PENNING, Univ. Erlangen 1956; Dissertation H. SCHWABE, Univ. Erlangen 1952; Dissertation G. WOLFRUM, Univ. Erlangen 1954; vgl. dazu E. BERGMANN, Chem. and Ind. **58**, 465 (1939); M. S. NEWMAN, G. EGLINTON und H. M. GROTTA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 349 (1953); G. EGLINTON, J. C. NEVENZEL, M. S. NEWMAN und A. I. SCOTT, Chem. and Ind. **1953**, 685; G. EGLINTON, J. C. NEVENZEL, A. I. SCOTT und M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2331 (1956).

liegen dürfte, da durch Cyclisierung mit wasserfreier Flußsäure das bei 89–90° schmelzende *trans*-1-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-3,4-cyclopenteno-naphthalin (IV) erhalten wird ⁷⁾. Y. AMIEL, A. LÖFFLER und D. GINSBURG ⁸⁾ geben für IV, das sie durch Michael-Addition von 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) mit Malonsäure-dibenzylester usw. gewannen, einen Schmp. von 87,5–88,5° an.

Einen weiteren Einblick in den sterischen Verlauf der Clemmensen-Martin-Reduktion erhielten wir durch Untersuchung der Verhältnisse beim 2-Phenyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (V), dem Reaktionsprodukt von Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester mit C₆H₅MgBr. Durch alkalische Verseifung von V konnten wir die im Gegensatz zur analogen Säure Ib sehr beständige γ -Hydroxysäure VI darstellen. Die Reduktion des Lactons V führte zu einem Gemisch der *cis*- und *trans*-2-Phenyl-cyclohexan-essigsäure-(1). Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus 90- bzw. 50-proz. Essigsäure konnten wir die reine *cis*-Säure (VIIa) vom Schmp. 168–170° und die reine *trans*-Säure (VIIb) vom Schmp. 113–114° isolieren. Die Behandlung der Säuren mit wasserfreier Flußsäure ergab das flüssige *cis*-9-Keto-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydro-phenanthren (VIIIa) bzw. die bei 96–97° schmelzende *trans*-Verbindung (VIIIb).



Unsere Säuren VIIa, b und Ketone VIIIa, b stimmen in ihren Eigenschaften mit den von früheren Autoren ⁹⁾ auf anderen Wegen gewonnenen Verbindungen überein.

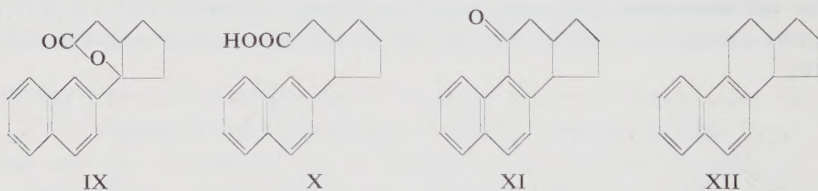
⁷⁾ Von NG. PH. BUU-HOÏ und P. CAGNIANT, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **220**, 744 (1945), wird für eine auf andere Weise erhaltene 2-Phenyl-cyclopentan-essigsäure-(1) ein Schmp. von 67° angegeben. Diese Säure und das daraus durch Ringschluß gebildete flüssige Keton haben demnach *cis*-Konfiguration.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 3625 (1954).

⁹⁾ J. W. COOK, C. L. HEWETT und C. A. LAWRENCE, J. chem. Soc. [London] **1936**, 71; J. W. COOK, C. L. HEWETT und A. M. ROBINSON, ebenda **1939**, 168; R. P. LINSTEAD, R. R. WHETSTONE und P. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2014 (1942); G. BLUMENFELD, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 524 (1941); D. GINSBURG und R. PAPPO, J. chem. Soc. [London] **1951**, 938.

B. 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren sowie cis- und trans-1,2,3,4,11,12,13,14-Octahydro-chrysen

In die Reihe partiell hydrierter tetracyclischer Verbindungen gelangten wir mit Hilfe von β -Naphthyl-magnesiumbromid als Grignard-Komponente. Unter Verwendung von Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester gelang uns die Darstellung des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthrens (XII). Das erste faßbare Reaktionsprodukt war das 2- β -Naphthyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (IX) vom Schmp. 105—107°. Ein Versuch, auch hier die freie γ -Hydroxysäure zu erhalten, mißlang, da stets sofort das γ -Lacton zurückgebildet wurde. Bei der Clemmensen-Martin-Reduktion entstand ein hochviskoses Öl. Da dieses nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, war es nicht möglich, eine Isolierung der Stereoisomeren durchzuführen. Die Analyse des Öles stimmte aber nahezu auf 2- β -Naphthyl-cyclopentan-essigsäure-(1) (X). Wir cyclisierten das Rohprodukt mit wasserfreier Flußsäure zum 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XI) vom Schmp. 119—120°.



Aus dem Verlauf der Cyclisierungsreaktion geht die Konstitution des Ketons XI als 1,2-Cyclopenteno-phenanthren-Derivat nicht ohne weiteres hervor, da an die Möglichkeit eines Ringschlusses zu einem 1,2-Cyclopenteno-anthracen-Derivat gedacht werden muß. Unser Keton ist aber mit einer von A. BUTENANDT, H. DANNENBERG und D. v. DRESLER¹⁰⁾ über andere Zwischenstufen dargestellten Verbindung identisch, deren Struktur XI durch Überführung in das 4-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren bewiesen worden ist. Das UV-Spektrum zeigte die charakteristischen Maxima des 1,2-Cyclopenteno-phenanthrens.

Durch Reduktion nach Clemmensen-Martin erhielten wir das bei 85—87° schmelzende 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XII).

G. A. R. KON¹¹⁾ berichtete über die Darstellung eines Kohlenwasserstoffes, dem wahrscheinlich die Konstitution XII zukommt. Er erhielt diese Verbindung als farbloses Öl durch Behandlung von 2- β -[Naphthyl-(1)-äthyl]-cyclopentanol-(1) mit Phosphorpentoxyd. Von J. W. COOK und C. L. HEWETT¹²⁾ wurde eine andere Synthese des Kohlenwasserstoffes XII beschrieben. Sie behandelten 1- β -[Naphthyl-(1)-äthyl]-cyclopenten-(1) mit Aluminiumchlorid in CS₂ und konnten farblose Kristalle vom Schmp. 35—36° isolieren, für die sie die Struktur eines 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthrens mit *trans*-Konfiguration annahmen.

¹⁰⁾ Z. Naturforsch. **1**, 151 (1946).

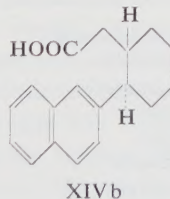
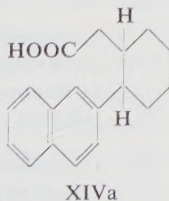
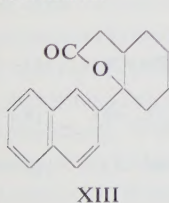
¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] **1933**, 1081.

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] **1933**, 1098.

Im folgenden Jahr erschien jedoch eine Mitteilung der gleichen Autoren¹³), in welcher diese Ergebnisse revidiert wurden. Durch Oxydation mit verd. HNO_3 wurde die 4-Nitro-hemimellithsäure erhalten. Damit war bewiesen, daß ihr Kohlenwasserstoff *nicht* die Konstitution XII haben konnte, sondern es sich vielmehr um ein Spiran handeln mußte. Aus einem 1,2-Cyclopenteno-phenanthren-Derivat hätte nur eine Di- oder Tetracarbonsäure entstehen können.

Wegen der Identität unseres Ketons XI mit dem von A. BUTENANDT, H. DANNENBERG und D. v. DRESLER¹⁰⁾ beschriebenen dürfen wir auch für unseren Kohlenwasserstoff die durch XII ausgedrückte Konstitution annehmen. Schmelzpunktsvergleiche mit den Ketonen IV und VIIIb legen wieder die Vermutung nahe, daß unser Keton XI *trans*-Konfiguration besitzt und damit auch im Kohlenwasserstoff XII die Ringe C und D *trans*-Verknüpfung aufweisen. Die Erfahrungen, die wir über den sterischen Verlauf der Clemmensen-Martin-Reduktion bei den Verbindungen der 3,4-Cyclopenteno-naphthalin- und Phenanthren-Reihe sammeln konnten, bestärken uns in dieser Annahme. Zudem deuten auch die scharfen Schmelzpunkte von XI und XII auf das Vorliegen sterisch einheitlicher Verbindungen hin. Der von G. A. R. KON¹¹⁾ beschriebene flüssige Kohlenwasserstoff XII dürfte somit entweder das *cis*-Isomere oder ein Isomeren-gemisch sein, falls es sich nicht auch hier um ein Spiran handelt.

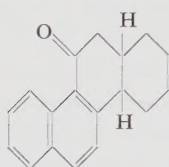
Einen besseren Einblick in die sterischen Verhältnisse bei tetracyclischen Verbindungen ermöglichte uns wieder die Umsetzung von Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester mit β -Naphthyl-magnesiumbromid. Als erstes Reaktionsprodukt konnten wir das 2- β -Naphthyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (XIII) vom Schmp. 110—112° fassen. Die Reduktion nach Clemmensen-Martin führte zu einem Isomeren-gemisch der *cis*- und *trans*-Säuren XIVa und b. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol und Methanol/Wasser gelang uns die Trennung der Stereoisomeren in die reine *cis*-2- β -Naphthyl-cyclohexan-essigsäure-(1) (XIVa) vom Schmp. 200—201° und die reine *trans*-2- β -Naphthyl-cyclohexan-essigsäure-(1) (XIVb) vom Schmp. 131—133°. Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Säuren VIIa und b mit denen der Säuren XIVa und b macht die von uns getroffene Zuordnung der Konfiguration sehr wahrscheinlich.



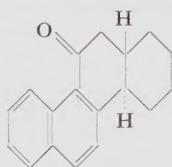
Die Cyclisierung von XIVa und XIVb mit wasserfreier Flußsäure lieferte die entsprechenden Ketone: *cis*-11-Keto-1,2,3,4,11,12,13,14-octahydro-chrysen (XVa) vom Schmp. 87—88° und das bei 118—119° schmelzende *trans*-Isomere XVb. Die Reduk-

¹³⁾ J. chem. Soc. [London] **1934**, 365.

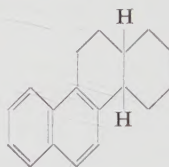
tion der Ketone XVa und XVb nach Clemmensen-Martin führte zu den Kohlenwasserstoffen: *cis*-1,2,3,4,11,12,13,14-Octahydro-chrysen (XVIa) vom Schmp. 84—85° und *trans*-Verbindung XVIb vom Schmp. 110—111°.



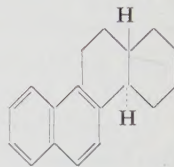
XVa



XVb



XVIa



XVIb

Da auch hier durch den Ringschluß statt der Chrysen-Derivate XVIa und b ebenso die entsprechenden 1,2-Benzanthracene hätten entstehen können, mußten wir den *Konstitutionsbeweis* erbringen. Dies gelang uns einfach durch Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe XVIa und XVIb mit Palladium-Tierkohle. Dabei erhielten wir in guter Ausbeute aus beiden Verbindungen *Chrysen*, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse eindeutig charakterisiert werden konnte¹⁴⁾.

Mit der Synthese dieser Substanzen haben wir einen Weg gezeigt, der in die Reihe der D-Homoverbindungen der 1,2-Cyclopenteno-phenanthren-Derivate führt. Besonders interessant ist hierbei wieder die Möglichkeit, Aussagen über den sterischen Bau der genannten Produkte machen zu können. Eine Betrachtung der von uns dargestellten Stereoisomeren läßt eine auffallende Regelmäßigkeit der Schmelzpunkte erkennen. Sie ermutigte uns, eine Zuordnung unserer Stereoisomeren unbekannter Konfiguration zu treffen. Nachstehende Tabelle gibt eine Gegenüberstellung der z.T. bekannten und von uns auf neuem Wege gewonnenen Verbindungen mit bekannter Konfiguration und der neu dargestellten Verbindungen mit der von uns getroffenen Zuordnung der Konfiguration.

bekannt	Schmp.		neu dargestellt	Schmp.	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>
2-Phenyl-cyclohexan-essigsäure-(1)	168—170°	113—114°	2-β-Naphthyl-cyclohexan-essigsäure-(1)	200—201°	131—133°
9-Keto-octahydro-phenanthren	fl.	95—96°	11-Keto-octahydro-chrysen	87—88°	118—119°
Octahydro-phenanthren	fl.	23—24°	Octahydro-chrysen	84—85°	110—111°
1-Keto-tetrahydro-3,4-cyclopenteno-naphthalin	fl.	89—90°	4-Keto-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren	—	119—120°

¹⁴⁾ J. W. COOK und C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] **1934**, 365, geben für die bei der Cyclisierung von 1-β-[Naphthyl-(1)-äthyl]-cyclohexan mit AlCl₃ neben 7,8-Dihydro-phenalyl-7-spiro-cyclohexan in geringer Menge erhaltenen beiden Octahydro-chrysen folgende Schmelzpunkte an: XVIa 78—79°, XVIb 114—114,5°.

Während bei den Säuren das *cis*-Isomere einen wesentlich höheren Schmp. besitzt als die *trans*-Form, ist dieses Verhältnis bei den cyclischen Ketonen gerade umgekehrt.

Unser Weg zum Aufbau partiell hydrierter tetracyclischer Verbindungen, die das Steran- bzw. D-Homosteran-Skelett besitzen, führt stets über die Stufe von 11-Keto-Derivaten (Steroidnomenklatur). Damit bestehen strukturelle Beziehungen unserer Verbindungen zu den in neuerer Zeit zu großer pharmakologischer Bedeutung gelangten Nebennierenrinden-hormonen, welche zum großen Teil eine Sauerstoff-Funktion in 11-Stellung aufweisen.

C. EINE NEUE SYNTHESE DES DIELS'SCHEN KOHLENWASSERSTOFFS

Vor etwa 30 Jahren haben O. DIELS, W. GÄDKE und P. KÖRDING¹⁵⁾ gefunden, daß bei der Selen-Dehydrierung des Cholesterins verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden, unter denen eine Verbindung $C_{18}H_{16}$ vom Schmp. 127—128° überwiegt. Sie wurde später als 3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren erkannt und die Struktur durch Vergleich mit einem synthetisch gewonnenen Produkt¹⁶⁾ bewiesen. Dieser Befund war insofern von großer Bedeutung, als er entscheidend mit dazu beigetragen hat, die ursprünglichen Formelbilder H. WIELANDS über die Gallensäuren und die ursprüngliche Cholesterin-Formel von A. WINDAUS zu revidieren. Die Isolierung des 3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthrens, das unter dem Namen *Diels'scher Kohlenwasserstoff* in die Literatur eingegangen ist, bei der Selen-Dehydrierung auch anderer Sterine, der Gallensäuren, der antirachitischen Provitamine, der männlichen und weiblichen Sexualhormone, der Hormone der Nebennierenrinde, der Krötengifte, der Genine der Digitalisheerzgifte und der Genine von neutralen Saponinen war für deren Konstitutionsaufklärung und Zuordnung zur Klasse der Steroide sehr wichtig.

Vor kurzem führten wir zwei andere Synthesen des Diels'schen Kohlenwasserstoffs durch¹⁷⁾, und in der vorliegenden Arbeit wird über eine weitere Möglichkeit berichtet, die das Aufbauprinzip des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthrens (XII) benutzt. Zur Verwirklichung dieser Synthese mußte der bisher unbekannte 1-Methylcyclopentanon-(3)-essigsäure-(2)-äthylester (XVII) hergestellt werden. Furalaceton wurde mit konz. HCl in Alkohol der Hydrolyse unterworfen. Dabei arbeiteten wir nach einer schon von H. HUNSDIECKER¹⁸⁾ vorgeschlagenen, verbesserten Methode der Ringaufspaltung. Während nach dem Verfahren von E. A. KEHRER und P. IGLER¹⁹⁾ die Ausbeute an Octandion-(4,7)-säure-(1) weniger als 10% beträgt, konnten wir 25—30% Ausbeute erzielen, indem wir die Lösung des Furalacetons in Alkohol im Laufe

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **459**, 1 (1927).

¹⁶⁾ E. BERGMANN und H. HILLEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1302 (1933).

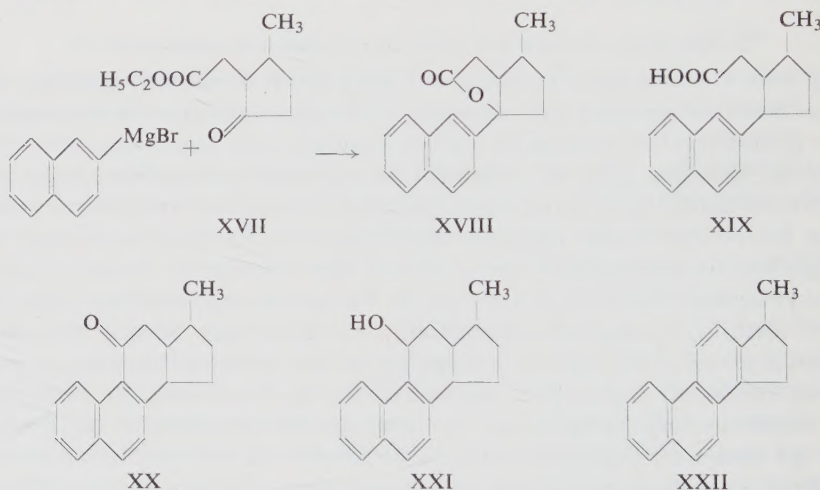
S. H. HARPER, G. A. R. KON und F. C. J. RUZICKA, J. chem. Soc. [London] **1934**, 124.

¹⁷⁾ H. EBNETH, Dissertation Univ. Erlangen 1955. G. KUTH, Dissertation Univ. Erlangen 1955.

¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 455 (1942).

¹⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1176 (1899).

von zwei Tagen in eine ständig siedende Mischung aus Alkohol und konz. HCl eintröpfen ließen. Dadurch wurde die Verharzung des ungesättigten Ketons weitgehend zurückgedrängt und die Bildung der Octandion-(4,7)-säure-(1) begünstigt. Die Cyclisierung dieser Säure zur 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(3)-essigsäure-(2) verläuft glatt nach der Vorschrift von H. HUNSDIECKER¹⁸⁾ durch Erwärmen mit 4-proz. KOH. Durch Veresterung mit Alkohol und konz. H_2SO_4 entstand hieraus in guter Ausbeute der ungesättigte Ester, dessen Hydrierung mit Pd/CaCO_3 ²⁰⁾ XVII lieferte. Die Wasserstoffaufnahme kam zum Stillstand, als die berechnete Menge absorbiert war.



Den Ester XVII setzten wir mit β -Naphthyl-magnesiumbromid zu dem bei 94—95° schmelzenden 1-Methyl-3- β -naphthyl-cyclopentanol-(3)-essigsäure-(2)-lacton (XVIII) um. Durch Reduktion nach Clemmensen-Martin entstand die 1-Methyl-3- β -naphthyl-cyclopentan-essigsäure-(2) (XIX) als hochviskoses Öl, das in der Kälte glasig erstarrte und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Rohprodukt wurde mit wasserfreier Flußsäure zum 3'-Methyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XX) vom Schmp. 121—123° cyclisiert. Auch hier besteht die Möglichkeit, daß der Ringschluß zu einem Anthracen-Derivat führt. Wie sich später gezeigt hat, ist dies wahrscheinlich in geringem Maße auch der Fall gewesen. Das Keton XX reduzierten wir mit LiAlH_4 zum Alkohol XXI und unterwarfen ihn direkt der Dehydratisierung und Dehydrierung mit Palladium/Tierkohle. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung wurden farblose Kristalle erhalten, die innerhalb eines weiten Bereiches schmolzen. Die Analyse der Substanz zeigte das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffes der Bruttoformel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ an. Da durch Umkristallisieren kein scharfer

²⁰⁾ hergestellt nach der von R. B. WOODWARD und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **74**, 4223, 4238 (1952) für Pd/SrCO_3 gegebenen Vorschrift.

Schmelzpunkt zu erzielen war, unterwarfen wir die Verbindung einer von Herrn Dr. SCHILDKNECHT²¹⁾ ausgearbeiteten Methode des Zonenschmelzverfahrens. Dadurch gelang die Anreicherung eines niedriger schmelzenden Anteils in der obersten Zone, und nach dessen Abtrennung kristallisierte unser Kohlenwasserstoff XXII aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 126—127°. Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat lag bei 126—128°. Ob es sich bei der Begleitsubstanz unseres Rohproduktes tatsächlich um das isomere 3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-anthracen handelt, konnte wegen zu geringer Substanzmenge nicht entschieden werden. Unser Kohlenwasserstoff bildet ein orangefarbiges Pikrat vom Schmp. 129—130°; Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat 129—131°.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T-HOFF-STIFTUNG danken wir auch an dieser Stelle für Unterstützung bestens. H. ZIENER ist den SIEMENS-SCHUCKERT-Werken Erlangen für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Phenyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(1) (Ib). Aus 1,7 g Mg-Spänen und 11,0 g Brombenzol in 50 cc absol. Äther bereitet man eine Grignard-Lösung, filtriert sie rasch durch Glaswolle in einen Tropftrichter und läßt sie unter Eiskühlung und Rühren zu 12 g Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester in 50 cc absol. Äther tropfen. Nachher wird 1 Stde. bei 0° gerührt und 1 Stde. bei ~ 20° stehen gelassen. Unter Kühlung wird durch Zugabe von 100 cc 2 n H₂SO₄ zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, die wäßr. Schicht zweimal ausgeäthert und die vereinigte Ätherlösung über Na₂SO₄ getrocknet. Den Rückstand der Ätherlösung destilliert man i. Vak. Nach reichlichem Vorlauf erhält man ein farbloses Öl vom Sdp._{0,05} 130—135°. Die Analyse dieser Fraktion ergab, daß es sich um ein Gemisch aus Ia und II handelt. Das Reaktionsprodukt wird mit einer Lösung von 3 g KOH in 50 cc Methanol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Methanol wird weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit 100 cc Wasser versetzt. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert und mit verd. H₂SO₄ schwach angesäuert. Das ausgeschiedene Öl erstarrt beim Reiben, wird abfiltriert und sofort aus Äther/Petroläther (1:1) umkristallisiert. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 92—93°. Ausb. 4 g, 30% d. Th.

C₁₃H₁₆O₃ · 1/2 H₂O (229,3) Ber. C 68,10 H 7,47 Gef. C 67,88 H 7,58

2-Phenyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (II). 3 g Hydroxysäure Ib werden in einem kleinen Claisenkolben im Wasserstrahlvakuum auf 100° erhitzt. Nach Entfernung des Wassers wird i. Vak. destilliert. Man erhält ein farbloses Öl vom Sdp._{0,05} 127—129°. Ausb. 2,5 g, 74% d. Th.

C₁₃H₁₄O₂ (202,2) Ber. C 77,20 H 6,98 Gef. C 77,11 H 6,87

2-Phenyl-cyclopentan-essigsäure-(1) (III). Eine Lösung von 3 g II in 60 cc Toluol wird mit 30 g amalgamiertem Zink, 90 cc konz. HCl und 35 cc Wasser versetzt. Nun erhitzt man 24 Stdn. zum kräftigen Sieden und gibt nach jeweils 6 Stdn. 25 cc konz. HCl nach. Nach Ab-

²¹⁾ Herrn Dr. SCHILDKNECHT danken wir für seinen Rat bei der Durchführung des Verfahrens.

trennen der Toluolschicht wird diese dreimal mit $2n$ Na_2CO_3 ausgeschüttelt. Man säuert die alkalischen Auszüge mit verd. H_2SO_4 an und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Der Rückstand der Ätherlösung wird i. Vak. destilliert. Man erhält die Säure als farbloses Öl vom Sdp._{0.15} 146—147°. Ausb. 2,4 g, 79% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204,3) Ber. C 76,44 H 7,90 Gef. C 76,36 H 7,73

1-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-3,4-cyclopenteno-naphthalin (IV). In einer Polyäthylenflasche gibt man zu 2,4 g III 25 ccm wasserfreie Flußsäure und läßt die hellrote Lösung 20 Min. im Eisbad stehen. Die Flußsäure wird weitgehend verdunstet und der Rückstand vorsichtig in 250 ccm konz. K_2CO_3 -Lösung gegossen. Das feste Reaktionsprodukt wird abgesaugt, auf einem Tonteller abgepreßt und aus Petroläther umkristallisiert. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 89—90°. Ausb. 1,4 g, 65% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186,2) Ber. C 83,83 H 7,58 Gef. C 83,70 H 7,52

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von IV. Leuchtend rote Kristalle vom Schmp. 224—225° aus Essigester/Methanol (1:1).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ (366,4) Ber. N 15,29 Gef. N 15,52

2-Phenyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (V). Man bereitet aus 1,2 g Mg-Spänen und 7,7 g Brombenzol in 50 ccm absol. Äther eine Grignard-Lösung, die durch Glaswolle in einen Tropftrichter rasch filtriert wird und läßt sie unter Kühlung und Rühren langsam zu einer Lösung von 9 g Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester in 50 ccm absol. Äther tropfen. Danach rührt man die Reaktionsmischung 1 Stde. bei 0 und zersetzt dann durch langsame Zugabe von 50 ccm $2n$ H_2SO_4 . Die Ätherschicht wird abgetrennt, die wäßr. Schicht ausgeäthert und die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet. Der Rückstand der Ätherlösung wird i. Vak. destilliert; nach reichlichem Vorlauf aus Ausgangsmaterial erhält man ein farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 140—180°. Beim Stehenlassen erstarrt diese Fraktion zu farblosen Kristallen, die sich aus wenig Petroläther umkristallisieren lassen. Farblose Nadeln vom Schmp. 56—58°. Ausb. 5,5 g, 52% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216,3) Ber. C 77,75 H 7,46 Gef. C 77,68 H 7,47

2-Phenyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1) (VI). 8 g Lacton V werden mit einer Lösung von 5 g KOH in 50 ccm Methanol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach weitgehendem Abdestillieren des Methanols werden zum Rückstand 100 ccm H_2O gegeben. Man wäscht die wäßr. Lösung mit Äther und säuert sie dann mit verd. H_2SO_4 an. Das ausgeschiedene Öl wird durch Reiben zur Kristallisation gebracht und abfiltriert. Aus Äther/Petroläther (1:5) farblose Kristalle vom Schmp. 132—134°. Ausb. 7,5 g, 86,5% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (234,3) Ber. C 71,74 H 7,74 Gef. C 71,77 H 7,74

Clemmensen-Martin-Reduktion des Lactons V. 5,5 g Lacton V werden in 100 ccm Toluol gelöst und mit 30 g amalgamiertem Zink, 100 ccm konz. HCl und 50 ccm Wasser 24 Stdn. zum kräftigen Sieden erhitzt. Nach jeweils 6 Stdn. werden 25 ccm konz. HCl nachgegeben. Die Toluolschicht wird abgetrennt und 5 mal mit verd. Sodalösung ausgeschüttelt. Durch Ansäuern der alkalischen Auszüge mit verd. H_2SO_4 werden die *cis*- und *trans*-2-Phenyl-cyclohexan-essigsäuren-(1) kristallin ausgefällt; Schmp. des Gemisches 75—90°. Ausb. 4 g, 72% d. Th.

cis-2-Phenyl-cyclohexan-essigsäure-(1) (VIIa). Zur Trennung der Isomeren wird das bei der Reduktion erhaltene Säuregemisch in Eisessig gelöst und die klare Lösung in der Kälte

tropfenweise mit Wasser verdünnt, bis eine bleibende Trübung auftritt. Beim Stehenlassen und zeitweiligen Reiben scheidet sich die *cis*-Säure kristallin ab. Die Kristalle werden abgesaugt und noch mehrmals in der gleichen Weise behandelt, bis sie einen scharfen Schmp. zeigen. Zur Reinigung werden dann diese Kristallfraktionen nochmals aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert; farblose, dünne Blättchen vom Schmp. 168—170°. Ausb. 0,5 g.

$C_{14}H_{18}O_2$ (218,3) Ber. C 77,03 H 8,31 Gef. C 76,78 H 8,12

trans-2-Phenyl-cyclohexan-essigsäure-(1) (VIIb). Aus den vereinigten Mutterlaugen der *cis*-Säure wird durch Zugabe von Wasser die niedriger schmelzende *trans*-Säure ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 50-proz. Äthanol gelingt es, einen konstanten Schmp. der Verbindung zu erzielen, welcher bei 112—114° liegt. Ausb. 1,8 g.

$C_{14}H_{18}O_2$ (218,3) Ber. C 77,03 H 8,31 Gef. C 76,83 H 8,26

cis-9-Keto-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydro-phenanthren (VIIIa). 1 g *cis*-Säure wird mit 15 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt und 15 Min. bei 0° stehen gelassen. Die Flußsäure wird weitgehend verdunstet und der Rückstand in 100ccm konz. K_2CO_3 -Lösung gegeben. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen. Bei der Destillation des Äther-Rückstandes erhält man das Keton als farbloses Öl vom Sdp. $0,2$ 145°. Ausb. 0,7 g, 85% d. Th.

$C_{14}H_{16}O$ (200,3) Ber. C 83,96 H 8,05 Gef. C 83,60 H 8,20

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von VIIIa. Ziegelrote Kristalle vom Schmp. 224—225° aus Pyridin/Wasser (1:1).

$C_{20}H_{20}O_4N_4$ (380,4) Ber. N 14,73 Gef. N 14,42

trans-9-Keto-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydro-phenanthren (VIIIb). 1,3 g *trans*-Säure werden mit 20ccm wasserfreier Flußsäure versetzt. Die hellrote Lösung wird 15 Min. bei 0° stehen gelassen, die Flußsäure weitgehend verdunstet und der Rückstand in 200ccm konz. K_2CO_3 -Lösung gegeben. Das Keton scheidet sich in fester Form ab und wird abgesaugt, getrocknet und i. Vak. sublimiert. Nach Umkristallisieren aus Alkohol bildet es glänzende Blättchen vom Schmp. 96—97°. Ausb. 1,1 g, 85% d. Th.

$C_{14}H_{16}O$ (200,3) Ber. C 83,96 H 8,05 Gef. C 83,95 H 8,14

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von VIIIb. Rotbraune Nadeln vom Schmp. 246—248° aus Pyridin.

$C_{20}H_{20}O_4N_4$ (380,4) Ber. N 14,73 Gef. N 14,84

2- β -Naphthyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (IX). Aus 3,25 g Mg-Spänen und 28 g β -Bromnaphthalin in 100ccm absol. Äther bereitet man eine Grignard-Lösung. Diese filtriert man rasch durch Glaswolle in einen Tropftrichter und gibt sie langsam unter Eiskühlung und Rühren zu einer Lösung von 23 g Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester in 50ccm absol. Äther. Nach der Zugabe läßt man 1 Stde. bei 0° stehen und dann 1 Stde. bei $\sim 20^\circ$. Nun wird unter Kühlung mit 100ccm verd. H_2SO_4 langsam zersetzt. Die Ätherschicht wird abgetrennt und getrocknet. Ihr Rückstand wird mit einer Lösung von 8 g KOH in 100ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, das Methanol weitgehend abdestilliert und zum Rückstand 100ccm Wasser gegeben. Das Unverseifte wird in Äther aufgenommen und verworfen, die klare alkalische Lösung mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Das ausgeschiedene Öl wird wieder in Äther aufgenommen und der Rückstand dieser Ätherlösung aus einem Säbelkolben i. Vak. fraktioniert. Das Lacton IX geht als sehr zähes Öl vom Sdp. $_{0,1}$ 160—190°

über. Beim Verreiben mit Methanol erstarrt es kristallin. Aus Methanol farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 105—107°. Ausb. 7,5 g, 22% d. Th.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252,3) Ber. C 80,92 H 6,39 Gef. C 80,86 H 6,40

2- β -Naphthyl-cyclopentan-essigsäure-(1) (X). 7 g des Lactons IX werden in 100ccm Toluol gelöst und 24 Stdn. mit 30 g amalgamiertem Zink, 150ccm konz. HCl und 75ccm Wasser kräftig unter Rückfluß gekocht. Nach jeweils 6 Stdn. werden 50ccm konz. HCl nachgegeben. Die Toluolschicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Toluol wird im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält ein sehr zähes Öl vom Sdp._{0,1} 170—190°, das auch nach mehrtägigem Stehenlassen und durch Verreiben mit Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausb. 5,5 g, 80% d. Th.

$C_{17}H_{18}O_2$ (254,3) Ber. C 80,28 H 7,13 Gef. C 79,76 H 7,05

4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XI). 3 g der Säure X werden in einer Polyäthylenflasche mit 25ccm wasserfreier Flußsäure versetzt. Die tiefrote Lösung läßt man 20 Min. bei 0° stehen und entfernt dann die Flußsäure weitgehend durch Abdunsten. Den Rückstand gibt man vorsichtig in 200ccm konz. K_2CO_3 -Lösung. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird in Benzol aufgenommen und die Lösung durch eine Al_2O_3 -Säule filtriert. Man eluiert mit Benzol, destilliert das Lösungsmittel ab und sublimiert den Rückstand i. Vak. Aus Äthanol farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 119—120°. Ausb. 2 g, 72% d. Th.

$C_{17}H_{16}O$ (236,3) Ber. C 86,40 H 6,83 Gef. C 86,19 H 6,91

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XI. Ziegelrote Nadeln vom Schmp. 234—235° aus Pyridin.

$C_{23}H_{20}O_4N_4$ (416,4) Ber. N 13,46 Gef. N 13,81

1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XII). 1 g des Ketons XI wird in 20ccm Toluol gelöst und mit 10 g amalgamiertem Zink, 50ccm konz. HCl und 10ccm Wasser 24 Stdn. zum kräftigen Sieden erhitzt. Nach jeweils 6 Stdn. werden 5ccm konz. HCl nachgegeben. Die Toluolschicht wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Von 145—160°/1,8 Torr erhält man eine geringe Menge eines farblosen Öles, das in der Vorlage zu Kristallen erstarrt. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 85—87°. Ausb. 0,25 g, 27% d. Th.

$C_{17}H_{18}$ (222,3) Ber. C 91,84 H 8,16 Gef. C 91,85 H 7,88

2- β -Naphthyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1)-lacton (XIII). Aus 2,6 g Mg-Spänen und 22,5 g β -Bromnaphthalin in 100ccm absol. Äther bereitet man eine Grignard-Lösung. Sie wird rasch durch Glaswolle in einen Tropftrichter filtriert und langsam unter Kühlung und Rühren zu einer Lösung von 19 g Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester in 100ccm absol. Äther getropft. Nachher rührt man 1 Stde. bei 0° und 1 Stde. bei $\sim 20^\circ$. Dann wird unter Kühlung durch Zugabe von 150ccm verd. H_2SO_4 zersetzt. Der Rückstand der wie üblich aufgearbeiteten Ätherlösung wird mit 8 g KOH in 100ccm Methanol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in 200ccm Wasser aufgenommen, das Unverseifte mit Äther entfernt. Die klare alkalische Lösung wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und das ausgeschiedene Öl wieder in Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand aus einem Säbelkolben i. Vak. fraktioniert. Nach reichlichem Vor-

auf erhält man ein sehr zähes Öl vom Sdp._{0,04} 195—205°. Durch Anreiben mit Methanol wird es zur Kristallisation gebracht; aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 110—112°. Ausb. 5,5 g, 20% d. Th.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,3) Ber. C 81,17 H 6,81 Gef. C 80,93 H 6,86

Clemmensen-Martin-Reduktion des Lactons XIII. 4 g Lacton XIII werden in 40ccm Toluol gelöst und mit 20 g amalgamiertem Zink, 80 ml konz. HCl und 40ccm Wasser 24 Stdn. zum kräftigen Sieden erhitzt. Nach jeweils 6 Stdn. werden 20ccm konz. HCl nachgegeben. Die Toluollösung wird aufgearbeitet wie bei der Reduktion von V beschrieben. Man erhält ein zähes Öl, das langsam erstarrt. Ausb. 3 g, 75% d. Th.

cis-2- β -Naphthyl-cyclohexan-essigsäure-(1) (XIVa). Das Rohprodukt der Clemmensen-Martin-Reduktion wird mehrmals aus heißem Methanol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. Die reine *cis*-Säure bildet farblose, große Kristalle vom Schmp. 200—201°. Ausb. 0,7 g.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268,3) Ber. C 80,56 H 7,51 Gef. C 80,38 H 7,33

trans-2- β -Naphthyl-cyclohexan-essigsäure-(1) (XIVb). Die vereinigten methanol. Mutterlaugen der *cis*-Säure werden mit dem gleichen Vol. kalten Wassers versetzt. Dabei wird die rohe *trans*-Säure vom Schmp. 120—130° ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol erhält man sie schließlich in reiner Form vom Schmp. 131—133°. Ausb. 1,5 g.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268,3) Ber. C 80,56 H 7,51 Gef. C 80,56 H 7,56

cis-11-Keto-1,2,3,4,11,12,13,14-octahydro-chrysen (XVa). Man gibt zu 1,5 g *cis*-Säure XIVa 20ccm wasserfreie Flußsäure und läßt die rotbraune Lösung 20 Min. bei 0° stehen. Die Flußsäure wird weitgehend verdunstet und der Rückstand vorsichtig in 100ccm konz. K_2CO_3 -Lösung gegeben. Das Keton scheidet sich als zähes Öl ab, das langsam erstarrt. Es wird abfiltriert, getrocknet und i. Vak. sublimiert. Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 87—88°. Ausb. 1,1 g, 72% d. Th.

$C_{18}H_{18}O$ (250,3) Ber. C 86,36 H 7,25 Gef. C 86,01 H 7,15

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XVa. Ziegelrote, feine Nadeln vom Schmp. 205—207° aus Pyridin.

$C_{24}H_{22}O_4N_4$ (430,5) Ber. N 13,02 Gef. N 12,62

trans-11-Keto-1,2,3,4,11,12,13,14-octahydro-chrysen (XVb). 3 g *trans*-Säure XIVb werden mit 40ccm wasserfreier Flußsäure versetzt; die rote Lösung bleibt 20 Min. bei 0° stehen. Nach Entfernung der Flußsäure gibt man den Rückstand vorsichtig in 200ccm konz. K_2CO_3 -Lösung. Das Keton scheidet sich kristallin ab und wird abfiltriert, getrocknet und i. Vak. sublimiert. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 118—119°. Ausb. 2,6 g, 93% d. Th.

$C_{18}H_{18}O$ (250,3) Ber. C 86,36 H 7,25 Gef. C 86,17 H 7,41

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XVb. Leuchtend rote Blättchen vom Schmp. 222—225° aus Pyridin.

$C_{24}H_{22}O_4N_4$ (430,5) Ber. N 13,02 Gef. N 13,23

cis-1,2,3,4,11,12,13,14-Octahydro-chrysen (XVIa). 0,88 g *cis*-Keton XVa werden in 10ccm Toluol gelöst und mit 5 g amalgamiertem Zink, 15ccm konz. HCl und 5ccm Wasser 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach jeweils 6 Stdn. werden 5ccm konz. HCl nachgegeben.

Die Toluolschicht wird abgetrennt, getrocknet und destilliert. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Der Kohlenwasserstoff geht als farbloses Öl vom Sdp._{0,4} 184° über, das rasch erstarrt. Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 84—85°. Ausb. 0,17 g, 21 % d. Th.

$C_{18}H_{20}$ (236,3) Ber. C 91,47 H 8,53 Gef. C 91,42 H 8,51

trans-1,2,3,4,11,12,13,14-Octahydro-chrysen (XVIb). 1,708 g *trans*-Keton XVb werden in 20ccm Toluol gelöst und mit 5 g amalgamiertem Zink, 17ccm konz. HCl und 7ccm Wasser 24 Stdn. zum kräftigen Sieden erhitzt. Nach jeweils 6 Stdn. werden 5ccm konz. HCl nachgegeben. Die Toluolschicht wird abgetrennt, getrocknet und destilliert. Der Rückstand geht bei 184—186°/0,2 Torr als farbloses Öl über, das sofort kristallin erstarrt. Aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 110—111°. Ausb. 0,25 g, 15,5 % d. Th.

$C_{18}H_{20}$ (236,3) Ber. C 91,47 H 8,53 Gef. C 91,22 H 8,68

Dehydrierung von XVIa. 0,11 g *cis*-Verbindung XVIa werden mit 30 mg Pd-Tierkohle (10 % Pd) im Sandbad 30 Min. auf 300—320° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert und mit 10ccm Benzol ausgekocht. Aus der heiß filtrierten Benzollösung kristallisiert beim Abkühlen das Chrysen in glänzenden, dünnen Blättchen vom Schmp. 247—248° aus. Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat ergibt keine Depression.

$C_{18}H_{12}$ (228,3) Ber. C 94,70 H 5,30 Gef. C 94,54 H 5,41

Dehydrierung von XVIb. Aus 0,16 g *trans*-Verbindung XVIb wird in gleicher Weise wie aus XVIa Chrysen vom Schmp. und Mischschmp. 248—249° erhalten.

$C_{18}H_{12}$ (228,3) Ber. C 94,70 H 5,30 Gef. C 94,46 H 5,32

1-Methyl-cyclopentanon-(3)-essigsäure-(2)-äthylester (XVII). 20 g 1-Methyl-cyclopentanon-(1)-on-(3)-essigsäure-(2)-äthylester in 100ccm absol. Äthanol werden mit 10 g 2-proz. Pd-CaCO₃ bei ~ 20° hydriert. Nach 7 Stdn. waren 2620 ccm H₂ aufgenommen; dies entspricht 0,95 Mol. Es wird vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Der gesättigte Ester geht bei 132—134°/11 Torr als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 19 g, 95 % d. Th.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184,2) Ber. C 65,19 H 8,75 Gef. C 65,31 H 8,92

1-Methyl-3-β-naphthyl-cyclopentanol-(3)-essigsäure-(2)-lacton (XVIII). Aus 3,1 g Mg-Spänen und 27 g β-Bromnaphthalin in 100ccm absol. Äther bereitet man eine Grignard-Lösung. Diese filtriert man rasch durch Glaswolle in einen Tropftrichter und läßt sie langsam unter Eiskühlung und Rühren zu einer Lösung von 24 g Ester XVII in 100 ccm absol. Äther tropfen. Nachher wird 2 Stdn. bei 0° und 1 Sde. bei ~ 20° gerührt. Die Weiterverarbeitung gestaltet sich genau wie bei der Darstellung von XIII, wobei die Verseifung durch 4-stdg. Kochen mit 10 g KOH in 100ccm Methanol durchgeführt wird. Man erhält ein zähes Öl vom Sdp._{0,01} 175—185°, das beim Anreiben mit Methanol erstarrt. Aus Methanol farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 94—95°. Ausb. 6 g, 17 % d. Th.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,3) Ber. C 81,17 H 6,81 Gef. C 80,93 H 6,64

1-Methyl-3-β-naphthyl-cyclopentan-essigsäure-(2) (XIX). 8 g des Lactons XVIII werden in 50ccm Toluol gelöst und mit 30 g amalgamiertem Zink, 90ccm konz. HCl und 35ccm Wasser 24 Stdn. zum kräftigen Sieden erhitzt. Nach jeweils 6 Stdn. werden 25ccm konz. HCl nachgegeben. Aufarbeitung wie bei X liefert die Säure als hochviskoses Öl vom Sdp._{0,05} 195—205°.

Beim Abkühlen erstarrt sie glasig und kann nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausb. 6g, 75% d. Th.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268,3) Ber. C 80,56 H 7,51 Gef. C 79,05 H 7,27

3'-Methyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XX). 6 g Säure XIX werden mit 40ccm wasserfreier Flußsäure versetzt. Die Lösung wird 20 Min. bei 0° aufbewahrt. Nach Entfernung der Flußsäure wird der Rückstand in 250ccm konz. K_2CO_3 -Lösung gegeben. Das Keton scheidet sich in fester Form ab und wird abfiltriert, getrocknet und i. Vak. sublimiert. Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 121—123°. Ausb. 4g, 72% d. Th.

$C_{18}H_{18}O$ (250,3) Ber. C 86,36 H 7,25 Gef. C 86,33 H 7,52

3'-Methyl-4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XXI). Zu 0,5 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 50ccm absol. Äther wird unter Kühlung und Rühren langsam die Lösung von 3,5 g des Ketons XX in 150ccm absol. Äther getropft. Nach der Zugabe wird 2 Stdn. bei ~ 20° gerührt und 2 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Unter Kühlung wird vorsichtig mit 100ccm verd. H_2SO_4 zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Abkühlen und Anreiben mit dem Glasstab. Er wird aus Äther/Petroläther (1:10) umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 112—114°. Ausb. 3,2g, 91% d. Th.

$C_{18}H_{20}O$ (252,3) Ber. C 85,67 H 7,99 Gef. C 85,25 H 8,35

3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XXII). 2,6 g des Alkohols XXI werden mit 500mg Pd-Tierkohle (10% Pd) 30 Min. im Sandbad auf 300—320° erhitzt. Bei 160—180° spaltet sich Wasser ab, das sich im oberen Teil des Reaktionsgefäßes kondensiert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert und mit 30ccm Benzol ausgekocht. Die Benzollösung wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen und wird i. Vak. sublimiert. Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 125—135°. Ausb. 1,8g, 73% d. Th. Dieses Produkt wird dem Zonenschmelzverfahren unterworfen und dann nochmals aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 126—128°. Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat 126—128°.

$C_{18}H_{16}$ (232,3) Ber. C 93,06 H 6,94 Gef. C 92,95 H 7,10

Pikrat. Orange Nadeln vom Schmp. 129—130°. Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat 129—131°.

$C_{24}H_{19}O_7N_3$ (461,4) Ber. N 9,11 Gef. N 9,05

Lebenslauf

Am 22. Juni 1926 wurde ich in Nürnberg geboren als Sohn des Maschinen-Ingenieurs Hans Ziener und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Barthel. Von 1933 bis 1937 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg und trat 1937 in das Realgymnasium über. Bis zu meiner Einberufung zur Wehrmacht im Juni 1944 war ich Schüler dieser Anstalt. Nach der Kapitulation 1945 geriet ich in russische Gefangenschaft, aus der ich erst im September 1948 entlassen wurde. Im WS 1949/50 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen für das Studium der Chemie. Im November 1952 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab und im Mai 1954 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen. Von Mai 1954 bis April 1956 war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

